

2相ステンレス鋼の時効挙動のメスバウアー分光解析

その他（別言語等） のタイトル	Mossbauer Spectroscopy Analysis of Aging Behavior in Duplex Stainless Steel
著者	山田 卓陽, 桑野 壽, 石川 雄一
雑誌名	室蘭工業大学研究報告．理工編
巻	44
ページ	33-38
発行年	1994-11-25
URL	http://hdl.handle.net/10258/602

2 相ステンレス鋼の時効挙動のメスバウアー分光解析*

山田 卓陽, 桑野 寿, 石川 雄一**

Mössbauer Spectroscopy Analysis of Aging Behavior in Duplex Stainless Steel

Takuyo YAMADA, Hisashi KUWANO, Yuichi ISHIKAWA

Abstract

A duplex stainless steel was aged at 723K for time periods up to 5000h to study the mechanism of the phase decomposition of ferrite. A time evolution of the compositional fluctuation was evaluated on the basis of the probabilities of the hyperfine magnetic field distribution computed from the Mössbauer spectra. Precipitation of the Cr-rich α' phase was investigated by the probability of the paramagnetic component and TEM observation.

I. 緒 言

2 相ステンレス鋼は、オーステナイト (γ) とフェライト (α) の混合組織となるように Fe-Cr 2 元系合金の Cr 量を調整し, Ni と Mo などを添加した合金である。典型的な 2 相ステンレス鋼の組織は, フェライト他にオーステナイト相が分散しているもので, その比が約 1 : 1 である。この材料は一般に耐酸性, 耐孔食性などに優れ, その中で SUS329 タイプは熱交換器材料として約 290°C で使用されている。しかしこの温度で長時間使用されると, 機械的性質が劣化し, 耐食性も低下することが問題となっている。その主たる原因はフェライト相がいわゆる 475°C 脆性により, Cr-rich な α' 相と Fe-rich な α 相に相分離するためという説が有力である¹⁾²⁾。しかし G 相の析出³⁾やオーステナイト相の影響⁴⁾も無視できない。このような相分離過程において, 時効初期の濃度変化を追跡することは, 長時間時効後の材料の変化を予測する上で重要である。しかし電子顕微鏡やアトムプローブ¹⁾などの方法は短時間時効における微少な濃度変化を検出するほど感度が高くない。その点でメスバウアー分光法はより精度の高い測定結果が得られると思われる。 α' 相は常温で常磁性で, そのために強磁性のフェライトマトリックスとは明確に区別される。しかしオーステナイト相も常温で常磁性なので, メスバウアー吸収スペクトルにおいて, これら 2 相に対応する吸収ピークは互いに重畳する。そこでオーステナイトの妨害を無くしたフェライト単相組織の

* 1992年10月日本金属学会秋期大会で発表

** 株式会社日立製作所機械研究所

SUS329J2L 鋼の 2 相分離については既に報告した⁵⁾。本報ではこの結果を参考にし、2 相組織の SUS329J2L 鋼の時効挙動を調べることを目的とした。

II. 試料および実験方法

供試材は厚さ 2 mm 程度の市販の SUS329J2L 2 相ステンレス鋼圧延材である。その主たる化学組成は 0.021 mass% C, 0.82 mass% Si, 1.07 mass% Mn, 7.34 mass% Ni, 25.19 mass% Cr, 3.17 mass% Mo (以後, mass% は単に % と記載する) および Fe である。この試料は 2 相組織で、フェライト (α) とオーステナイト (γ) の量比は 65 : 35 である。フェライト相とオーステナイト相では元素の分配率が違うので、それぞれの相中の主な化学組成を EDS 分析によって測定した。その結果フェライト中では 5.01 % Ni, 27.87 % Cr, 4.30 % Mo, オーステナイト中では 8.94 % Ni, 23.77 % Cr, 2.51 % Mo であった。Cr, Mo はフェライト相中に, Ni はオーステナイト相中に濃縮して含まれる傾向がある。このことからフェライト相とオーステナイト相の量比が変化すれば、それぞれの相中の固溶元素量も変化することが予測される。

この鋼板を約 15 mm × 15 mm × 2 mm の寸法に切り出したものを電気炉を用いて大気中で、450°C で最長 5000 時間まで時効した。試料表面の酸化膜をエメリー研磨紙で除去した後、マイクロカッターで圧延面に沿って厚さ約 0.3 mm に切断した。その後機械研磨で 50 ~ 100 μ m まで加工し、無水酢酸と過塩素酸比が 4 : 1 の混合液中で 8 ~ 10 V で電解研磨し 25 ~ 45 μ m にした薄膜をメスbauer 分光測定試料とした。

メスbauer 分光測定は ^{57}Co (Rh) 線源を用いて、常温 (21°C) において透過法で行なった。実測のスペクトルより、Le Caer ら⁶⁾ の考案したプログラムを用いて内部磁場分布の存在確率を計算した。メスbauer 分光測定後の試料から透過電子顕微鏡用の薄膜試料を作成し、JEOL2000FX 型電子顕微鏡で組織観察および EDS 分析を行なった。

III. 実験結果および考察

1. メスbauer スペクトルの変化

図-1の (A. R.) は受理材のメスbauer スペクトルである。ドップラー速度 $v=0$ 付近のピークは常磁性のオーステナイトによるものである。その両側の 6 本の強磁性スペクトルはフェライト相に対応する。450°C での時効時間が長くなるとともに、強磁性スペクトルを構成する成分ピーク間の間隔は広くなる。これはフェライトマトリックス中での Cr 濃度がしだいに減少していることを意味し、フェライト相の相分離が進行していることを示唆する。5000 時間時効した試料のスペクトルでは、ほぼ純鉄のピーク位置に近いサブピークが出現している。これは A. R. では存在せず、時効とともに出現するので Fe-rich な α 相に起因する。これに対応して Cr-rich な α' 相のピークが存在すると考えられるが、オーステナイト相のピークと重畳するために、スペクトル上での特

定は困難であった。

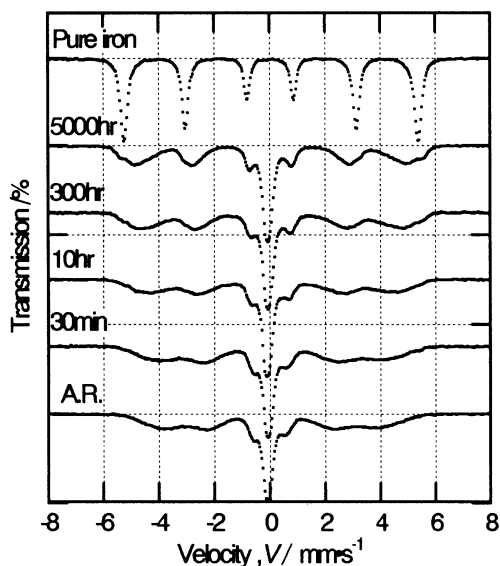


図-1 450°C 時効によるメスbauerスペクトルの時効時間変化

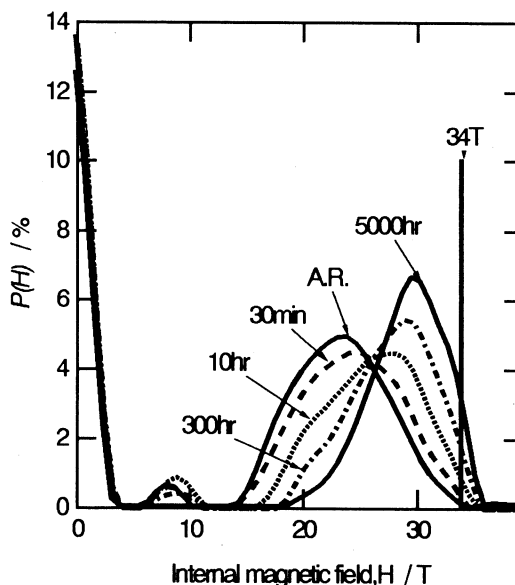


図-2 450°C 時効による内部磁場分布の時効時間変化

2. 内部磁場分布の変化

図-2は図-1のメスbauerスペクトルに対応する内部磁場分布の時効時間変化である。受原材料 (A. R.) の内部磁場分布において、23T を中心とする強磁性のピークはガウス分布から少しずれているが対称的な形状をもっている。30 min 時効ではその対称な形状を保持したまま強磁性ピークは幅を増加し、その高さを減少させている。強磁性ピークの半値幅の増加は、スピノーダル機構によりマトリックス濃度が平均組成の近くで変動し、その振幅が時効時間とともに増大していることを示す。濃度変動の波長に関する情報は、メスbauerスペクトルからは得られない。

図-3(a)は内部磁場分布の強磁性成分から求めた平均内部磁場 $\langle H \rangle$ の変化で、2相分離にともなうフェライトマトリックスの全体的濃度変化を表す。時効初期から $\langle H \rangle$ は潜伏期なしに変化し、時効時間の対数に比例して増加する。3000時間の時効後、 $\langle H \rangle$ の変化は停滞し、この段階で2相分離反応は終了する。最終的に $\langle H \rangle$ は29.6T となった。この $\langle H \rangle$ から Fe-rich 相の Cr 濃度を求めることを試みた。Ni 量に対する $\langle H \rangle$ の依存性を考慮に入れ、フェライト中の Ni 量が時効によって大きく変化しないと仮定すれば、この $\langle H \rangle$ はフェライト単相の Fe-12 at%-5 at%Ni 合金の値に近い⁷⁾⁸⁾。したがって Cr 濃度は約11~12 at%と推定される。

図-3(b), (c)はそれぞれ内部磁場分布における強磁性ピークの半値幅と、内部磁場5T 以下の存在

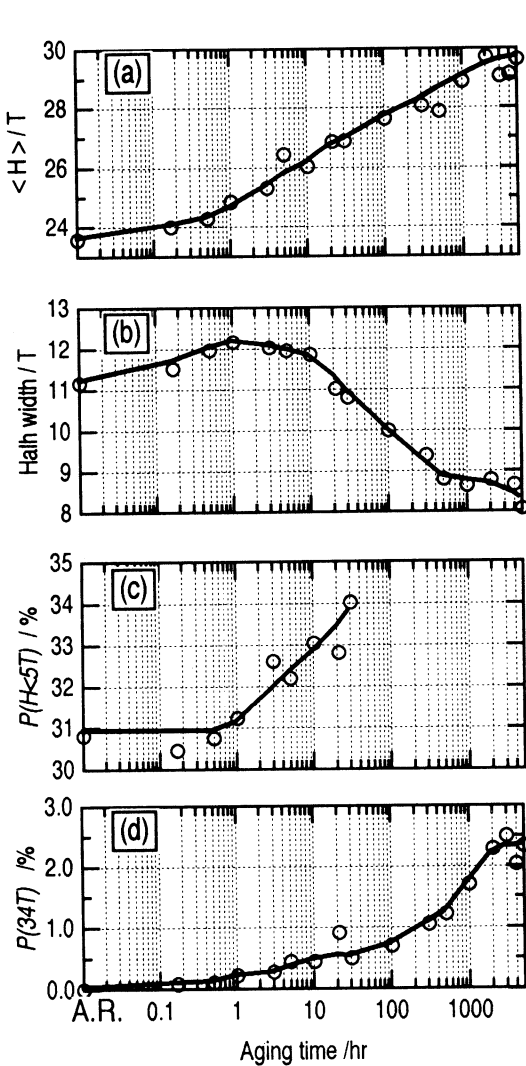


図-3 450°C 時効による(a)平均内部磁場 $\langle H \rangle$, (b) 半値幅, (c)常磁性の存在確率 ($P(H < 5T)$) および(d)内部磁場34Tでの存在確率 ($P(34T)$) の変化

磁場分布 (図-2) の強磁性成分をより詳しくみるために、内部磁場範囲を18~36Tに限定して計算したものである。34T付近のピークは図-1のサブピークに対応するもので、純鉄に相当する内部磁場成分である。図-3(d)はこの34Tの存在確率 ($P(34T)/\%$) の変化である。 $P(34T)$ はFe-richな α' 相の生成量に間接的に対応する。この $P(34T)$ は受理材ではほとんど存在しないが、1時間付近から緩やかに増加している。この増加は $P(H < 5T)$ の増加とよく対応している。したがって

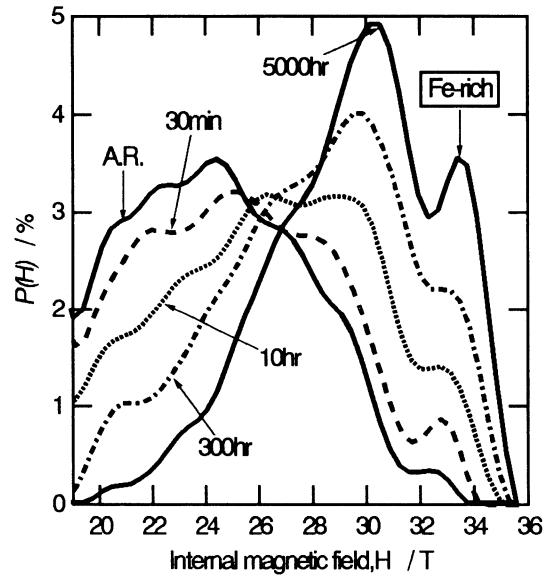


図-4 450°C 時効による内部磁場分布(内部磁場範囲18~36Tに限定)の時効時間変化

確率の総和 ($P(H < 5T)/\%$) の時効時間による変化である。半値幅は濃度揺らぎの振幅変化、 $P(H < 5T)$ は α' 相の析出量の目安となる。時効初期で $\langle H \rangle$ と半値幅は増加し、 $P(H < 5T)$ は変化しない。すなわち α' 相の析出なしにフェライト相の濃度変化が起こる。したがってこの半値幅の増加は主にスピノーダル分解による濃度揺らぎの成長に起因する。

$P(H < 5T)$ は3時間以上の時効で急激に増加する。オーステナイト相が時効によって変化しないと仮定すれば、この $P(H < 5T)$ の増加は α' 相の析出によるものと考えられる。図-4は内部

1 時間では α' 相の析出にともない、その周りのフェライトマトリックスの Cr 濃度が減少し、その結果 Fe-rich な α 相が生成する。そして時効時間の増加とともに α' 相と α 相の析出量は増加する。

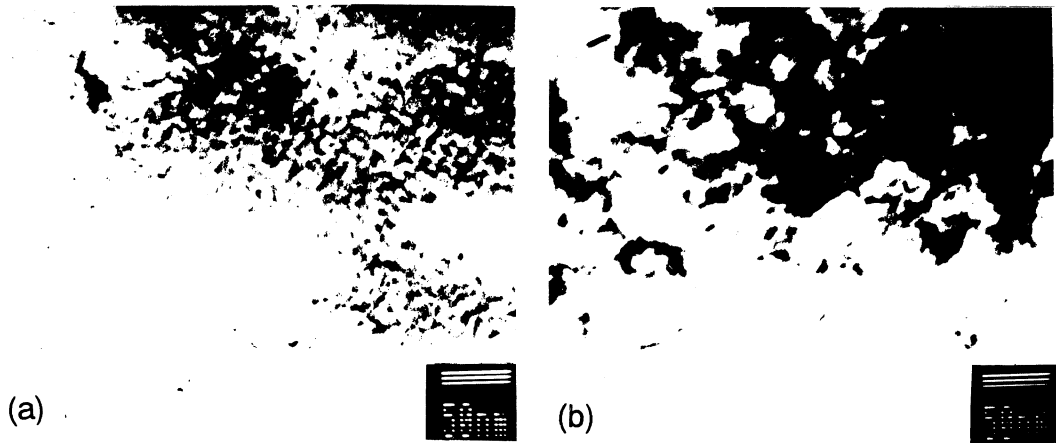


図-5 450°C 時効によるフェライト相の電子顕微鏡組織変化
(a)30 h 時効, (b)3000 h 時効試料

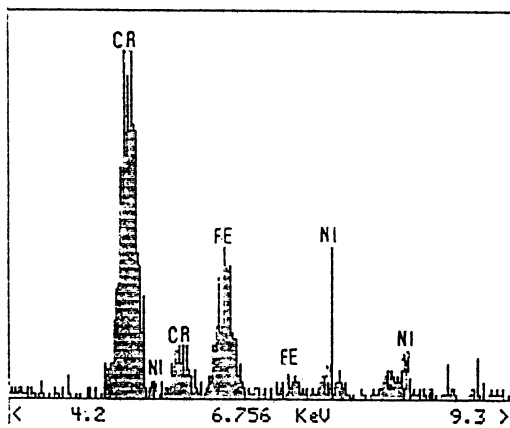


図-6 図-5(b)の析出物に対する EDS スペクトル

3. 相分離に伴う組織変化

図-5(a)は450°C で30時間時効試料のフェライト相の透過電子顕微鏡組織で、1~2 nm サイズの析出相が全面析出している。3000時間時効試料（図-5(b)）では、析出相の粗大化および凝集が観察された。この析出物に対して EDS 分析を行なった結果、その Cr 濃度は46~70 at%であった（図-6）。測定においてビーム径を十分小さく絞りきれなかったために、マトリックス成分も拾ってしまった可能性が高い。よってこの Cr 濃度は実際にはもっと高い値と推測される。したがってこの析出物は α' 相と考えられる。

IV. 結 言

- (1) SUS329J2L 2 相ステンレス鋼のフェライト相は450°C の時効において、潜伏期なしに濃度変化が起こり、スピノーダル分解により相分離を開始する。スピノーダル分解による濃度変動は

3 時間時効で終了する。

- (2) 1 時間時効で、Cr-rich な α' 相が析出し、それにともない Fe-rich な α 相も生成する。時効時間とともに両方の生成量が増し、5000 時間時効で反応は終了する。
- (3) 2 相分離終了時に存在する Fe-rich な α 相の Cr 量は、 $\langle H \rangle$ の値から約 11~12 at% と推定される。

本研究は「民間等との共同研究」計画に基づき、株式会社日立製作所機械研究所からの研究補助金によりなされました。関係各位に感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 吉村敏彦, 石川雄一: 日本金属学会誌, 56, 873 (1992)
- 2) 姜 祥春, 吉村敏彦, 石川雄一: 日本金属学会誌, 56, 1037 (1992)
- 3) M. Vrinat, R. Cozar and Y. Meyzaud: Scripta Metall., 20, 1101 (1986)
- 4) L. L. Horton and M. K. Miller: Scripta Metall., 30, 1305 (1994)
- 5) 桑野 寿, 大城戸 忍, 石川雄一, 吉村敏彦, 濱口由和: 日本金属学会誌, 57, 509 (1993)
- 6) G. Le Caer and J. M. Dubois: J. Phys. E., 12, 1083 (1979)
- 7) 桑野 寿, 石川雄一, 吉村敏彦, 濱口由和: 日本金属学会誌, 57, 17 (1993)
- 8) H. Kuwano, T. Yoshimura, Y. Ishikawa and Y. Hamaguchi: Nuclear Instruments and Method in Physics, B76, 290 (1993)